

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-241021

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl. C08L 79/00
C08K 3/00
C08K 3/04
C08K 3/08
C08K 3/22
C08K 3/32
C08K 3/36
C08L 65/00
C08L101/12
C23F 11/10
H01B 1/00
H01B 1/12

(21)Application number : 10-043854

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1998

(72)Inventor : UNO KEIICHI
TATEMORI HIROSHI

(54) CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE MICROPARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain composite microparticles excellent in processability and functional properties and applicable in adhesives, painting materials, treating agents, and coating agents by compositing inorganic microparticles such as of a metal, carbon, or an inorganic oxide with an organic polymer having π -conjugated double bonds.

SOLUTION: The microparticles are obtained by compositing inorganic microparticles of at least one member selected from the group consisting of a metal, carbon, an inorganic oxide, an inorganic phosphate, and an inorganic phosphite with an organic polymer having π -conjugated double bonds. It is desirable the particle diameter of the inorganic microparticles is 5 nm to 5 μ m. The organic polymer having π -conjugated double bonds is desirably a polymer comprising a monomer component such as aniline, pyrrole, thiophene or a substituted product thereof. It is desirable that the organic polymer has been doped with an inorganic acid or an organic acid. The process for producing the composite microparticles consists of mixing an organic monomer having π -conjugated double bonds with a dispersion of inorganic microparticles in an aqueous medium to effect adsorption and polymerizing a monomer through chemical oxidation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-241021

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L 79/00		C 0 8 L 79/00	A
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
	3/04		3/04
	3/08		3/08
	3/22		3/22
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-43854

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月25日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 宇野 敬一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 館盛 寛

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 導電性高分子複合微粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 導電性高分子を接着剤、塗料、処理剤、コーティング剤などに応用するために、加工性および機能性に適した導電性高分子無機複合微粒子を提供する。

【解決手段】 鉄、銅、ニッケルなどの金属、炭素材、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化チタンなどのセラミック、磷酸アルミニウム、亜磷酸カルシウムなどの無機磷酸塩または無機亜磷酸塩などの無機微粒子および導電性高分子との複合体からなることを特徴とする導電性高分子複合微粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属、炭素、無機酸化物、無機磷酸塩、無機亜磷酸塩からなる群より選ばれた少なくとも一種の無機微粒子および π -共役二重結合を有する有機高分子との複合体からなることを特徴とする導電性高分子複合微粒子。

【請求項2】 無機微粒子が無機酸化物である請求項1記載の導電性高分子複合微粒子。

【請求項3】 無機微粒子が酸化珪素および／または酸化チタンである請求項1記載の導電性高分子複合微粒子。

【請求項4】 無機微粒子が炭素材である請求項1記載の導電性高分子複合微粒子。

【請求項5】 無機微粒子が金属である請求項1記載の導電性高分子複合微粒子。

【請求項6】 無機微粒子が磷酸塩および／または亜磷酸塩である請求項1記載の導電性高分子複合微粒子。

【請求項7】 π -共役二重結合を有する有機高分子がアニリン、ピロール、チオフェンおよびこれらの置換体からなる群より選ばれた少なくとも一種をモノマーとして含有する重合体である請求項1～6のいずれかに記載の導電性高分子複合微粒子。

【請求項8】 π -共役二重結合を有する有機高分子が無機酸または有機酸でドーパされている請求項1～7のいずれかに記載の導電性高分子複合微粒子。

【請求項9】 π -共役二重結合を有する有機高分子が塩酸、硫酸、磷酸からなる群より選ばれた少なくとも一種の無機酸によってドーパされている請求項1～8のいずれかに記載の導電性高分子複合微粒子。

【請求項10】 無機微粒子/ π -共役二重結合を有する有機高分子の重量比が100/1～1/2である請求項1～9のいずれかに記載の導電性高分子複合微粒子。

【請求項11】 無機微粒子の粒径が5nm～5 μ mである請求項1～10のいずれかに記載の導電性高分子複合微粒子。

【請求項12】 無機微粒子の水系媒体中分散体に π -共役二重結合を有する有機モノマーを混合・吸着させる工程を経た後、該モノマーを化学酸化重合させることにより導電性高分子および無機微粒子との複合体を製造することを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の導電性高分子複合微粒子の製造方法。

【請求項13】 請求項1～11のいずれかに記載の導電性高分子複合微粒子を含有することを特徴とする金属用防食剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性高分子を接着剤、塗料、処理剤、コーティング剤などに応用するために加工性および機能性の優れた微粒子として提供するものであり、無機微粒子と導電性高分子の複合微粒子を提

供するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、導電性高分子は不溶・不融であり接着剤、塗料、処理剤、コーティング剤として応用するために、その加工性を改良する種々の提案がなされてきた。

【0003】例えば、導電性高分子の前駆体高分子を加工もしくは塗工した後、加工物のまま導電性高分子に転換する方法（特開平9-227674号公報）、導電性高分子または導電性高分子を形成する単量体に本来導電性に関与しない有機基を導入して可溶性を賦与する方法（Bull. Am. Phys. Soc., 34, 583 (1988)）、導電性高分子または導電性高分子を形成する単量体にスルホン酸基やカルボキシル基などを導入して可溶性を賦与する方法（J. Am. Chem. Soc., 112, 2800 (1990)）、界面活性剤やイオン性高分子、水溶性高分子で水分散させる方法（特開平2-282245号公報）、嵩高いドーパントを用いて可溶化する方法（Synthetic Metals, 20, 141 (1987)）、スルホン酸基やカルボキシル基などを表面に含む水性樹脂微粒子上へ導電性高分子を形成し、水分散させる方法（J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1529 (1991)）などが挙げられる。

【0004】しかしながら、上記のような方法を用いても、通常の導電性高分子の濃度は数%レベルであり、十分な濃度の導電性高分子の溶液または分散液を製造することが困難である。そのため、既存の塗料製造工程に合い難いこと、加工性を賦与させるためにかなりの有機成分を含み、本来導電性高分子が有している耐熱性などの特性が犠牲になること、導電性高分子がプラスチックや金属に対する密着性や耐水性に劣ることなどの不都合がある。

【0005】さらに、近年、 π -共役系二重結合を有する有機高分子が防食剤として効果があることが見出されている。しかしながら、 π -共役系二重結合を有する有機高分子は防食効果は認められるものの、それを塗料の成分として使用すると、塗料として防食性以外に具備すべき基材との密着性、耐沸騰水性などが劣化し防食剤として使用するには問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、現状の技術では、導電性高分子を接着剤、塗料、処理剤、コーティング剤に応用するための加工性（溶液加工性、溶融加工性）および機能性において充分とはいえず、その解決が課題となっている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意研究の結果、無機微粒子と π -共役二重結合を有する有機高分子の複合体が有用であ

ることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、金属、炭素、無機酸化物、無機磷酸塩、無機亜磷酸塩からなる群より選ばれた少なくとも一種の無機微粒子および π -共役二重結合を有する有機高分子との複合体からなることを特徴とする導電性高分子複合微粒子である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いる無機微粒子は金属、炭素、無機酸化物、無機磷酸塩、無機亜磷酸塩からなる群より選ばれた少なくとも一種の無機微粒子であることを特徴とする。

【0009】上記金属微粒子としては、例えば、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、亜鉛などの微粉末が挙げられる。なかでも、酸化性の点から、銅、アルミニウムに適用するのが好ましい。

【0010】上記炭素材としては、例えば、無定形炭素、コークス、黒鉛、難黒鉛化炭素などの微粉末が挙げられる。なかでも、導電性の点から、黒鉛が好ましい。

【0011】上記無機酸化物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、珪酸リチウム、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化マグネシウム、酸化バナジウム、酸化マンガンなどの微粉末が挙げられる。なかでも、耐水性の点から、酸化珪素、酸化チタンが好ましい。また、シリカ、アルミナ、リチウムシリケートなどのコロイド分散体の使用は好ましい態様の一つである。

【0012】上記無機磷酸塩、無機亜磷酸塩微粒子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムなどの磷酸塩、亜磷酸塩が挙げられる。なかでも、防食効果の点から、磷酸アルミニウム、トリ磷酸アルミニウム、ポリ磷酸アルミニウムなどが好ましい。

【0013】本発明に用いる無機微粒子の粒径は5nm～10 μ mであることが好ましい。5nmより小さい粒子は、機能的には好ましいが製造および取り扱いが困難であり好ましくない。また、10 μ mより大きい粒子は、分散体が不安定となり好ましくない。

【0014】なお、微粒子の製造法については特に限定されるものではなく、湿式または乾式粉碎法、湿式成長法（ゾルゲル法）、気相成長法など既存の製造法で製造できる。

【0015】また、上記 π -共役二重結合を有する有機高分子としては、例えば、アセチレン、もしくはその置換体、ベンゼン、もしくはその置換体、アニリン、もしくはその置換体、ピロール、もしくはその置換体、チオフェン、もしくはその置換体等をモノマー成分として含まれる重合体を挙げることができる。特に好ましくは、アニリンもしくはその置換体および／またはピロールもしくはその置換体をモノマー成分として含まれる重合体である。

【0016】上記の単量体の置換基としては、例えば炭素数1～30のアルキル基、アルコキシル基、アルキレンオキシド基、スルホン酸基、アルキレンスルホン酸基などが挙げられる。また、これら単量体の2種または2種以上を用いて共重合した重合体であってもよい。

【0017】本発明における π -共役二重結合を有する有機高分子は無機酸または有機酸でドーブされていても、またドーブされていなくてもよいが、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、磷酸などの無機酸またはカルボキシル基、スルホン酸基、フェノール性水酸基を含有する有機酸性化合物のうちの少なくとも1種類の酸性化合物によってドーブされていることが好ましい。なお、本発明において、ドーブされるとは、該無機酸または有機酸の塩を形成していることをいう。

【0018】硫酸、塩酸、磷酸、硝酸、過塩素酸などの無機酸でドーブされた導電性高分子は、通常加工性に乏しいため、特に本発明の導電性高分子複合微粒子は、従来のものと比較して特に有利である。

【0019】次に、本発明の無機微粒子と π -共役二重結合を有する有機高分子の複合微粒子を製造する方法について述べる。

【0020】本発明の導電性高分子複合微粒子製造方法は、金属、炭素、無機酸化物、無機磷酸塩、無機亜磷酸塩などの無機微粒子に π -共役二重結合を有するモノマーを接触・吸着させる工程を経た後、該単量体を無機微粒子上で化学酸化重合することを特徴とする。

【0021】すなわち、単量体と無機微粒子を水系媒体中で混合・分散・吸着する工程、単量体を化学酸化重合する工程、無機微粒子と π -共役二重結合を有する有機高分子複合体を分離・精製する工程を含み、連続的操作であれ、別ラインでの操作であれ、混合・分散工程を時間的に化学酸化重合工程の前におくことである。

【0022】単量体と無機微粒子の水系媒体中での混合・分散・吸着は通常工業的に用いられている混合機または／および分散機を用いて実施できる。また攪拌装置付きの反応容器の中で重合反応に先立って混合・分散・吸着を同時に行うこともできる。本工程は通常-20℃～50℃、好ましくは0℃～10℃で行う。

【0023】無機微粒子と単量体の分散・吸着体の重合は過酸化水素、過硫酸アンモニウム、または／および硫酸第2鉄の様な遷移金属原子を含む酸化剤を用い化学酸化重合を行う。酸化剤／単量体（モル比）は10／1～1／2で好ましくは5／1～1／1である。

【0024】重合温度は-10℃～10℃で、好ましくは3℃以下である。重合温度が10℃を越えると、副反応が起こるので好ましくない。

【0025】通常、重合に際し、ドーピング剤（ドーパント）を共存させることによってドーピングされた重合体を得る。有機酸性化合物ドーパントの場合はアニオン性界面活性剤の様な有機酸性化合物のナトリウム塩の形

で用い、重合系内で無機酸で中和して使用してもよい。また、アニリン等のモノマーと有機酸性化合物の塩を使用してもよい。通常、ドーパント／単量体のモル比は、5／1～1／3である。

【0026】本発明の導電性高分子複合微粒子は水性媒体中に分散した無機微粒子の表面上に導電性高分子が重合形成され、媒体中に分散した状態で導電性高分子複合微粒子が得られる。

【0027】生成した複合微粒子分散体の分離・精製は通常の濾過分離あるいは限外濾過膜や精密濾過膜による濾過分離を適用できる。さらに水洗後乾燥し、乾燥状態で取り出す、水洗後、適度の水分を含む湿潤状態で取り出す、水性分散体として取り出すなどいずれも可能である。

【0028】乾燥状態で取り出す場合は更に粉碎し、あるいは粉碎せずに熱可塑性樹脂と熔融混合し、熔融成形によりフィルム、シート、成形品、繊維などに加工できる。又、有機溶剤中で他の樹脂や添加剤と混合し、塗料、コーティング剤、処理剤として塗膜に加工できる。

【0029】湿潤状態あるいは水性分散体で取り出す場合は、主に水系で他の樹脂や添加剤と混合し、コーティングやキャスト成形等の溶液加工に供される。

【0030】本発明の無機微粒子と導電性高分子の複合微粒子において、無機微粒子と導電性有機高分子の割合は重量比で無機微粒子／有機高分子（ドーパントを含む）が100／1～1／2である。この比が1／2より小さいと塗膜の特性を著しく損ね、100／1より大きいと防食作用が得られず好ましくない。

【0031】本発明の導電性高分子複合微粒子は、他の樹脂や添加剤と併用してあるいは併用せずに、水や溶媒に分散させ、塗料、接着剤、コーティング剤、処理剤として使用し、導電性、帯電防止性、防食性、充放電性などが要求される用途に使用出来る。又熱可塑性樹脂に混合し、導電性、帯電防止性、防食性などが要求される成形物、フィルム、シート、繊維などに使用できる。

【0032】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、電気伝導度の測定には三菱油化（株）製抵抗率測定器ロレスタAP、MCP-T400を用いた。

【0033】＜実施例1＞酸化珪素の粒子である粒径1.8nmのサイシリア350（富士シリシア化学（株）製）10.00gにイオン交換水90.00gを加え、濃硫酸2.022gとアニリン1.863gを加え、温度0℃に保ちながら、過硫酸アンモニウム4.564gを添加した後、3時間攪拌した。緑黒色のポリアニリン-シリカ複合物が水に分散した状態で得られた。G4ガラスフィルターにより濾過し、水洗・乾燥してポリアニリン-シリカ複合物11.85gを得た。元素分析を行なったところ、該複合物中には、酸化珪素が1

0.00g、ポリアニリンが1.85g含まれていた。その一部を乳鉢で粉碎し、直径13mmのディスク状に加圧成形し、電気伝導度を測定したところ0.014S/cmであった。

【0034】＜実施例2＞実施例1で用いた濃硫酸に替えて、濃塩酸2.083gを用いた以外、実施例1と同様の操作を行うと、緑黒色のポリアニリン-シリカ複合物が水に分散した状態で得られた。実施例1と同様に、後処理したポリアニリン-シリカ複合物の収量は11.56gであり、元素分析を行なったところ、該複合物中には、酸化珪素が10.00g、ポリアニリンが1.56g含まれていた。また、導電率は0.0015S/cmであった。

【0035】＜実施例3＞実施例1で用いた濃硫酸に替えて、85%リン酸2.306gを用いた以外、実施例1と同様の操作を行うと、緑黒色のポリアニリン-シリカ複合物が水に分散した状態で得られた。実施例1と同様に、後処理したポリアニリン-シリカ複合物の収量は12.03gであり、元素分析を行なったところ、該複合物中には、酸化珪素が10.00g、ポリアニリンが2.03g含まれていた。また、導電率は0.00015S/cmであった。

【0036】＜実施例4＞実施例1で用いたサイシリア350に替えて、粒径0.28μmの酸化チタン10.00gを用いた以外、実施例1と同様の操作を行うと、緑黒色のポリアニリン-酸化チタン複合物が水に分散した状態で得られた。実施例1と同様に、後処理したポリアニリン-酸化チタン複合物の収量は11.27gであり、元素分析を行なったところ、該複合物中には、酸化珪素が10.00g、ポリアニリンが1.27g含まれていた。また、導電率は0.0044S/cmであった。

【0037】＜実施例5＞実施例1で用いたサイシリア350の水分散液に替えて、酸化珪素の粒子である粒径10～20nmのスノーテックス-O（日産化学工業（株）製）が固形分として10.00g含まれるように希釈して用いた以外、実施例1と同様の操作でポリアニリン-シリカ複合物を作製した。得られたポリアニリン-シリカ複合物の水分散液50.00gを限外濾過により精製し、水分散液104g（固形分濃度4.9%）を得た。該水分散液の一部を取り、乾燥してポリアニリン-シリカ複合物を得た。導電率は0.092S/cmであった。

【0038】

【発明の効果】上述したように、本発明の導電性高分子無機複合微粒子は無機微粒子分散体表面上に導電性高分子を重合形成させることによって、水不溶の導電性高分子が微分散状態で得られ、液状の塗料や接着剤、コーティング液、処理剤など良好な加工性が発現する。さらに、無機微粒子が本来有している耐熱性、耐水性、金属

に対する接着性、導電性、酸化還元性、紫外線・可視光遮断性、隠蔽性、硬さ、磁性などの各種機能との複合効

果が発現する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C O 8 K 3/32

C O 8 K 3/32

3/36

3/36

C O 8 L 65/00

C O 8 L 65/00

101/12

101/12

C 2 3 F 11/10

C 2 3 F 11/10

H O 1 B 1/00

H O 1 B 1/00

1/12

1/12

Z
E
F
G